UEBER
α-NAPHTYLMETHYLKETON.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg i. B.

von

Paul E. Feist

aus Mainz.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker
1887.

UEBER
α-NAPHTYLMETHYLKETON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

PAUL E. FEIST

AUS MAINZ.

FREIBURG I. B.
BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER
1887.

SEINEN

LIEBEN ELTERN

ZUR FEIER IHRER

SILBERNEN HOCHZEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0159

Schon seit langer Zeit sind die Oxydationsprodukte der Ketone eingehend untersucht worden, und zwar konnte man früher die Oxydation nur so leiten, dass dabei stets eine Spaltung an der Carbonylgruppe stattfand.

Die entstehenden Säuren waren von Interesse, da man durch ihre Bildung einentheils fand, wo die Trennung eintrat, d. h. mit welchem Atomcomplex das Carbonyl vereinigt blieb, und da sie anderentheils einen direkten Schluss auf die Constitution der Ketone erlaubten.

Durch die Friedel-Kraft'sche Synthese erhielten die Untersuchungen über Ketone einen neuen Aufschwung, da durch diese Methode eine grosse Anzahl fett-aromatischer und rein aromatischer Ketone, die früher nur mit grossen Schwierigkeiten dargestellt werden konnten und die sich deshalb der Untersuchung entzogen, jetzt sehr leicht zu erhalten sind.

Die vor der Friedel-Kraft'schen Synthese hauptsächlich angewandte Methode, die Destillation der Kalksalze der entsprechenden Säuren, war in vielen Fällen nicht gut anwendbar, da die Säuren meist sehr schwer zugänglich sind.

Als die aromatisch-fetten Ketone der Oxydation unterworfen wurden, gelang es Claus und Wollner[1] zuerst beim Methyl-p-Xylylketon die Oxydation so zu leiten, dass keine Spaltung eintrat, sondern dass das Keton zu einer α-Ketonsäure mit gleich viel Kohlenstoffatomen oxydirt wurde.

Es war hiermit ein ungeheures Arbeitsfeld geschaffen worden, da sich aus den α-Ketonsäuren durch Reduktion mit Wasserstoff im statu nascendi die höheren Homologene einer schon bekannten Säure, der Mandelsäure, darstellen lassen.

Es stellte sich bei näherer Untersuchung heraus, dass sich nicht alle Ketone in dieser Weise gleich verhalten und durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von:

Stromenger über Acetophenon[2], Claussen über m. p. Dimethylphenylmethylketon[3], Riedel über p.-Tolylmethylketon[4] etc., bei denen die Oxydation zu einer Ketonsäure durch Kaliumpermanganat **nicht** gelang; Wollner über p.-Xylylmethylketon[5], Cropp über o.-Methyl-p.-Propylacetyl-

[1] Berl. Ber. XVIII. 1856; [2] Berl. Ber. XIX. 230; [3] Berl. Ber. XIX. 232, Freibg. Diss. 1886; [4] Berl. Ber. XIX. 234, Freibg. Diss. 1886; [5] Freib. Diss. 1885.

benzol[1], Gaertner über o.-p.-Dimethylacetylbenzol[2] etc., bei denen die Ketonsäure bei vorsichtiger Oxydation leicht entsteht, geht nun mit Sicherheit hervor, dass durch Kaliumpermanganat nur dann eine Oxydation zu einer α-Ketonsäure stattfindet, wenn eine Seitenkette am Benzolkern zur Ketonverbindung in Orthostellung sich befindet.

Es zeigte sich nun aber auch bei der weiteren Untersuchung dieser und rein aromatischer Ketone, dass eine Condensation im Sinne der Mesitylensynthese aus Aceton von Kane[3] **nur dann** vor sich geht, wenn eine Oxydation zu einer α-Ketonsäure **nicht** stattfindet.

Es war daher von Interesse zu sehen, ob sich in der Naphtalinreihe die Alpha-Stellung in diesem Falle wie ein Orthoderivat verhält, oder ob hier vielleicht eine Complikation eintritt. Zu diesem Zwecke veranlasste mich Herr Prof. Dr. Claus das α-Naphtylmethylketon herzustellen und es nach dieser, wie auch nach anderen Richtungen hin näher zu untersuchen.

---

[1] Berl. Ber. XIX. 232; [2] Berl. Ber. XIX. 230.

[3] Jahresber. v. Berzelius 18, 479; 19, 581. Poggendorfs. Ann. 24, 473. L'institut Nr. 204, 110.

Darstellung des α-Naphtylmethylketons.

Bei einigen Kohlenwasserstoffen geht die Ueberführung in Ketone durch Umsetzung mit Säurechloriden mittels der Friedel-Kraft'schen Reaktion leicht und gut vor sich, bei anderen dagegen, wozu auch das Naphtalin gehört, erhält man leicht verharzte Produkte. Erst nach vielen vergeblichen Versuchen erhielt ich endlich eine einigermassen gute Ausbeute.

1. Versuch: 50 gr. Naphtalin wurden in absolut trockenem Schwefelkohlenstoff zum Theil gelöst und mit der theoretisch berechneten Menge Acetylchlorid (30,6 gr.) versetzt, wobei das im Schwefelkohlenstoff nicht gelöste Naphtalin in Lösung geht. Das Lösen des Naphtalins im Schwefelkohlenstoff muss durch gelindes Erwärmen unterstützt werden, da bei dem Lösen eine ziemliche Temperaturerniedrigung stattfindet. Die so bereitete Lösung wurde nun nach und nach zu dem in einem

Kolben mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr befindlichen Aluminiumchlorid (31 gr.), das mit getrocknetem Schwefelkohlenstoff gerade bedeckt war, unter Umschütteln hinzugefügt. Es tritt sofort eine ziemlich heftige Reaktion ein, indem sich eine grosse Menge Salzsäuregas entwickelt; wenn die Reaktion nachlässt, setzt man wieder von der Lösung hinzu. Der Kolbeninhalt färbt sich gelb, wird nach und nach dunkler bis braun. Nachdem alles eingetragen worden war, liess ich die Reaktion noch eine Stunde gehen und unterbrach sie dann nach der Vorschrift, die Wollner über das Methylparaxylylketon gab, obgleich durch die sich immer noch entwickelnde Salzsäure angezeigt wurde, dass die Reaktion noch nicht zu Ende war.

Es wurde nun zu der Masse langsam Wasser, und nachdem dadurch das Acetylchlorid und Aluminiumchlorid zersetzt war, Salzsäure zugegeben, um das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd in Lösung zu bringen.

Die so behandelte Masse wurde nun der fraktionirten Destillation mit Wasserdampf unterworfen: Zuerst geht der Schwefelkohlenstoff über, dann beginnt das Destillat im Kühler feste Blättchen abzuscheiden. Es kommt das unzersetzt gebliebene Naphtalin; es ist anzurathen, den Kühler wegzunehmen und durch ein kurzes Rohr dasselbe wegzutreiben. Ein Auffangen und Wiederverwenden ist wegen seines geringen Preises nicht lohnend.

Man destillirt so lange, bis kein Naphtalin mehr übergeht, d. h. bis das mit den Wasserdämpfen Flüchtige bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrt. Es destillirt dann nur noch wenig Oel mit den Wasserdämpfen über, das Keton ist, welches mit Wasserdämpfen schwer, aber doch immerhin etwas flüchtig ist.

Es blieb dann bei diesem Versuch nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und des Naphtalins verhältnissmässig sehr wenig eines schweren, schwarzen, schmierigen Oels zurück. Da 75 % des angewandten Naphtalins zurückgewonnen wurde, so konnte die Ausbeute an Keton, als solches erwies sich das schwarze Oel, nur eine sehr schlechte sein.

Ich suchte also durch Abänderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Keton zu verbessern.

2. Versuch: Derselbe wurde in der gleichen Art ausgeführt, wie der erste, aber die Reaktionsmasse nach dem Eintragen des Gemisches von Acetylchlorid, Schwefelkohlenstoff und Naphtalin 18 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Nachdem mit Wasser und Salzsäure versetzt worden und der Schwefelkohlenstoff nebst dem Naphtalin mit Wasserdämpfen abgetrieben war, blieb kein Oel, sondern eine unter 100° C. schmelzende feste Masse zurück, die sich nicht destilliren liess, da sie beim Erhitzen über 200° C. stark anfängt zu schäumen und schwarz übergeht; mit Wasserdämpfen liess

sich Keton daraus destilliren, was aber wegen der schweren Flüchtigkeit desselben sich nicht praktisch ausführen lässt.

Weitere Versuche: Es wurden nun mehrere Versuche in der Art angestellt, dass nach dem Eintragen 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann verschieden lange Zeit zum gelinden Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt wurde. Die Mengenverhältnisse blieben hierbei immer dieselben wie im ersten Versuch. Es stellte sich nun heraus, dass bei 50 gr. Naphtalin ein einstündiges, bei 100 gr. ein anderthalbstündiges Erhitzen am vortheilhaftesten ist. Mehr als 100 gr. Naphtalin auf einmal zu verarbeiten, ist nicht rathsam, da sonst die Reaktion nicht an einem Tage zu Ende geführt werden kann, und weil durch das Stehenlassen über Nacht das Keton verharzt wird. Man versetzt nach dem Erhitzen die Reaktionsmasse am besten sofort mit Wasser und Salzsäure und destillirt Schwefelkohlenstoff und Naphtalin mit Wasserdämpfen ab, wobei man 40—45 % des letzteren unangegriffen zurückgewinnt. Als Rückstand hinterbleibt das schon bei Versuch 1 beschriebene schwarze, schwere Oel.

Dasselbe wird vom Wasser getrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Das Trocknen gelingt nur sehr unvollkommen, da das Oel leicht Wasser einschliesst und auch sehr dickflüssig ist. Das so weit wie

möglich vom Wasser befreite Oel wird nun in einen Fraktionirungskolben gebracht und destillirt.

Zuerst stösst die Flüssigkeit etwas, doch sobald das Wasser übergegangen ist, fängt sie ruhig an zu sieden, und das Thermometer steigt sehr rasch auf über 250 ° C.; es destillirt nun das Keton, und es wird das Destilliren so lange fortgesetzt, bis sich gelbbraune Dämpfe entwickeln, wobei die Temperatur über 350 ° C. steigt. Es ist daher anzurathen, bei dieser Destillation kein Thermometer anzuwenden.

Manchmal kommt es auch vor, dass die Masse gegen Ende stark anfängt zu schäumen und schwarz übergeht, wenn man die Destillation nicht unterbricht: Man erhält dann eine geringere Ausbeute an Keton, da man nicht alles Keton überdestilliren kann.

Die zurückbleibende Masse ist über 150 ° C. flüssig, wird aber beim Erkalten fest und hat ein asphaltähnliches Aussehen, auf dem Bruche ist sie stark glänzend.

Das so gewonnene Keton, das gelblichbraun aussieht, wurde nochmals unter Anwendung eines Thermometers destillirt, wobei es constant zwischen 296—298 ° C. siedet.

Ich erhielt so ungefähr 25 % des angewandten Naphtalins an reinem Keton. Als ich einmal meinen Kolben mit der Reaktionsmasse nach dem Ein-

tragen 3 Stunden in der Sonne stehen gelassen hatte und nachher erwärmte, erhielt ich eine bessere Ausbeute von ungefähr 32 %.

Das

α-Naphtylmethylketon[1]

ist frisch destillirt eine schwach gelbliche gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Stehen am Licht rothbraun färbt. Sie siedet bei 296—298 ° C. (uncorr.), ist fast geruchlos, schwerer wie Wasser, unlöslich darin, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether. Beim Abkühlen unter 0 ° C. erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse und die Krystalle besitzen, nachdem sie zwischen Papier abgepresst, wieder geschmolzen, abgekühlt und wieder abgepresst sind, den Schmelzpunkt 48 ° C. (uncorr.) Eine Analyse gab auf die Formel $C_{10}H_7COCH_3$ stimmende Resultate.

Analyse:

0,2517 gr. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7797 gr. CO_2, entsprechend 0,2127 gr. C und 0,1345 gr. H_2O, entsprechend 0,0149 gr. H.

---

[1] Gleichzeitig mit mir stellten Pampel und Schmidt (Berl. B. XXIX. 2896) ein Naphtylmethylketon dar, dessen Siedepunkt sie zu 296—299 ° C. angaben, und das höchst wahrscheinlich mit meinem identisch ist. Angaben über den Schmelzpunkt fehlen.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O$:	Gefunden:
C	84,71 %	84,51 %
H	5,88 %	5,92 %
O	9,41 %	
	100,00 %.	

Eine Dampfdichtebestimmung, die nach der Methode von V. Meyer ausgeführt wurde, ergab ebenfalls für das Keton stimmende Resultate.

m = die eingebrachte Substanz in gr. = 0,1100 gr.
v = das gemessene Luftvolumen in ccm = 15 ccm.
t = die Zimmertemperatur = 11° C.
H = der Druck, unter welchem die gemessene Luft steht in mm. Quecksilber = 736,5 mm.

Setzt man diese Werthe in folgende Formel ein:

$$d = 587800 \frac{m}{H.\ v} (1+0{,}004t),$$

so ergiebt sich die Dampfdichte (Luft = 1) = 6,11, während sie sich aus der Formel zu $C_{12}H_{10}O$ 5,88 berechnet; als Molekülargewicht wurde gefunden 176,5, berechnet 170.

α-Naphtylmethylketophenylhydrazin:

$$C_{10}H_7—C\overset{CH_3}{=\!=}N_2HC_6H_5.$$

Im Jahre 1883 gab E. Fischer[1] zum ersten

[1] Berl. Ber. XVI. 661.

Male das Phenylhydrazin als Reagens zur Erkennung der Ketone und Aldehyde an.

Um nun die Ketonnatur meines Körpers durch einen Versuch festzustellen, brachte ich denselben mit salzsaurem Phenylhydrazin zusammen.

Zuerst wurde das salzsaure Phenylhydrazin nach der von E. Fischer[1] angegebenen Weise dargestellt und gereinigt: „Das Phenylhydrazin wird in 10 Theilen Alkohol gelöst mit concentrirter Salzsäure neutralisirt, die abgeschiedene Krystallmasse filtrirt und bis zur gänzlichen Entfärbung mit Alkohol und Aether gewaschen.“ Das so gereinigte salzsaure Phenylhydrazin liess ich genau nach der Vorschrift von E. Fischer auf das Keton einwirken.

1 Theil salzsaures Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Theile essigsaurem Natrium (krystallisirt) in 8 bis 10 Theilen Wasser gelöst; zu diesem Gemenge, das im Ueberschuss vorhanden war, wurde das Keton, mit etwas Eisessig verdünnt, zugegeben und umgeschüttelt.

Es entstehen rasch um die Ketontropfen runde feste Kugeln, die in dem Gefäss mit einem Glasstab zerdrückt wurden, damit sie kein Keton einschliessen sollten.

Nachdem die Reaktionsmasse sich einige Zeit selbst überlassen worden war, wurde abfiltrirt und die Masse, die sich an der Luft färbt, aus Schwefel-

[1] Berl. Ber. XVII. 573.

kohlenstoff umkrystallisirt. Bei diesem Umkrystallisiren ist die grösste Vorsicht anzuwenden, da das Phenylhydrazinprodukt, so lange es nicht ganz rein ist oder sich in Lösung befindet, sich rasch grün bis schwarz färbt und dann zersetzt ist.

Nach dem Auflösen in Schwefelkohlenstoff in gelinder Wärme und nach dem Erkaltenlassen dieser Lösung wurden die abgeschiedenen Krystallnädelchen herausgefischt und rasch zwischen Filtrirpapier abgepresst; eine zweite Auskrystallisation aus der Mutterlauge ist auch noch zu verwenden, dann aber färbt sich beim weiteren Verdunsten die Lösung dunkel und ist zersetzt: Beim Eindunsten bleibt eine grün bis schwarze Schmiere zurück. Andere Lösungsmittel erwiesen sich als noch ungünstiger.

Die Krystalle, feine Nädelchen, sind, wenn sie trocken sind, sehr beständig und schmelzen, wenn sie rein, bei 173° C. (uncorr.). Sie sind gelbroth gefärbt. In Alkohol und Aether sind sie löslich. Pampel und Schmidt, die auch diese Verbindung dargestellt haben, geben den Schmelzpunkt zu 146° C. an.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat.

Analyse:

0,1502 gr. Substanz gaben 14,8 ccm N bei 21° C. und 74,15 Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_7—C(—CH_3)=N_2H—C_6H_5$:	Gefunden:
N	10,77 %	10,93 %.

α-Naphtylacetoxim:

$$C_{10}H_7—C(—CH_3)=NOH.$$

V. Meyer fand zuerst, dass das Hydroxylamin sich mit Ketonen und Aldehyden zu schön krystallisirenden Verbindungen vereinigt, nach der Gleichung:

$$XCOY + NH_2OH = XCYNOH + H_2O,$$

wo X und Y beliebige Alkoholradikale sein können.

Um von dem α-Naphtylmethylketon ausgehend, diesen Körper darzustellen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Molekulare Mengen Keton und salzsaures Hydroxylamin wurden in verdünntem Alkohol gelöst und ein Molekül kohlensaures Natrium zugegeben: dabei findet Kohlensäureentwickelung statt und es scheidet sich Chlornatrium ab. Es wurde dies Gemenge nun einen Tag auf dem Wasserbade erwärmt, sodann die Lösung vom Chlornatrium abfiltrirt und eingedampft. Das beim Eindampfen Zurückbleibende wurde mit Aether aufgenommen, dieser

verdunstet und die sich beim Abdampfen des Aethers abscheidende Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Sie krystallisirt in körnigen Aggregaten, ist in Alkohol, Aether leicht, in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 145° C. (uncorr.). Pampel und Schmidt geben für die entsprechende Verbindung des von ihnen erhaltenen Keton's den Schmelzpunkt bei 101° C. an.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Analyse:

0,1355 gr. Substanz geben 19,6 ccm N bei 16° C. und 738 mm Barometerstand = 0,01085 gr. N.

Berechnet für $C_{10}H_7CCH_3NOH$:	Gefunden:
N 7,57 %	8,01 %.

Reduktion des α-Naphtylmethylketons.

Durch Wasserstoff im statu nascendi liefern die Ketone je nach Umständen verschiedenartige Reduktionsprodukte.

Reducirt man in alkalischer Lösung sehr vorsichtig und langsam, so entsteht ein Pinakon nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_7COCH_3 + 2H = \begin{matrix} C_{10}H_7—COH—CH_3 \\ | \\ C_{10}H_7—COH—CH_3. \end{matrix}$$

Bei stärkerer Reduktion bildet sich der Alkohol, beim α-Naphtylmethylketon ist also das α-Naphtylmethylcarbinol zu erwarten:

$$C_{10}H_7COCH_3 + 2H = C_{10}H_7CHOHCH_3.$$

In saurer Lösung endlich entsteht in der Wärme unter Wasserabspaltung das entsprechende β-Pinakolin, in unserem Fall also:

$$2C_{10}H_7COCH_3 + 2H = C_{10}H_7—C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \\ \diagdown C_{10}H_7 \end{matrix}—COCH_3 + H_2O.$$

Zuerst versuchte ich die Reduktion zu dem Pinakon in alkalischer Lösung nach der Methode von Klippel[1].

Zu diesem Zwecke löste ich das Keton in verdünntem Alkohol auf und fügte nach und nach Natriumamalgam zu, so dass immer nur eine schwache Wasserstoffentwickelung vorhanden war. Nachdem ich die Reduktion fast eine Woche hindurch im Gang erhalten hatte, versetzte ich mit Wasser, um das Pinakon abzuscheiden. Es schied sich ein Oel ab, das sich bald zu Boden setzte, von dem Wasser im Scheidetrichter getrennt und in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des letzteren schied sich das Oel wieder ab, das sich als unverändertes Keton erwies.

Natriumamalgam wirkt also selbst beim langen Behandeln nicht auf das Keton ein.

Um zu dem α-Naphtylmethylcarbinol:

$$C_{10}H_7CHOHCH_3$$

zu gelangen, verfuhr ich nach der von Zagummeny[2] angegebenen, von Elbs[3] verbesserten Methode.

Das Keton wird in verdünntem Alkohol gelöst, eine alkoholische Kalilösung und dann Zinkstaub zugegeben, die Mischung einige Zeit bei Zimmertemperatur und dann einige Tage auf dem

[1] Freiburger Dissert. 1881.

[2] Annalen 184, 174.

[3] Journ. f. pr. Ch. Neue Folge 33, 186.

Wasserbade stehen gelassen. Die alkoholische Lösung wurde nun vom Zink abfiltrirt, in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, um das gelöste Zinkoxydkalium zu zersetzen, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und derselbe mit Alkohol ausgewaschen.

Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abscheidet, das im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird: Das Oel wird abermals in Alkohol gelöst, und der Alkohol verdunsten gelassen. Es ist ein dickes Oel, das bei 315° C. (uncorr.) siedet, frisch destillirt hellbraun ist, sich aber rasch in eine dunkle, zähe Masse verwandelt. Selbst bei mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte wird es nicht fest, sondern nur so dickflüssig, dass es nicht mehr fliesst. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser.

Eine Verbrennung ergab folgende, auf das Carbinol stimmende Resultate.

Analyse:

0,2368 gr. gaben bei der Verbrennung 0,1509 gr. H_2O, entsprechend 0,0167 gr. H und 0,7298 gr. CO_2 gleich 0,1989 gr. C.

Berechnet für $C_{10}H_7CHOHCH_3$:		Gefunden:
C	83,72 %	83,94 %
H	6,97 %	7,05 %.

In saurer Lösung und in der Wärme entsteht bei der Reduktion mit Wasserstoff nach der Vorschrift von Thörner[1] das β-Pinakolin von der Struktur:

$$C_{10}H_7—C(CH_3)(C_{10}H_7)—COCH_3.$$

Um diesen Körper darzustellen, wurde das Keton in Alkohol gelöst und mit Zink und alkoholischer Salzsäure mehrere Tage auf dem Wasserbade behandelt; nachdem die Einwirkung 5 Tage lang gedauert hatte, wurde abfiltrirt, der Alkohol auf dem Wasserbade zum grössten Theil verjagt und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich nun eine harzähnliche Masse aus, die mit einem Gemenge von Benzol und Petrolaether behandelt wurde. Es löste sich ein grosser Theil, aber ein humusartiger Körper blieb ungelöst. Die Lösung wurde nun abgedunstet, wobei ein dickes Oel zurückblieb, welches nochmals in Benzol gelöst wurde. Als die so erhaltene Lösung wieder eingedunstet wurde, blieb ein braunes dickes Oel zurück, das in der Kälte sehr zähe, aber trotz wochelangem Stehen im Eisschrank nicht fest erhalten werden konnte.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, etwas schwieriger in Petrolaether, unlöslich in Wasser.

[1] Berl. Ber. XI, 65.

Eine Verbrennung gab auf das Pinakolin:

$$\begin{array}{l} C_{10}H_7 \diagdown \\ C_{10}H_7—C—CO—CH_3 \\ \quad CH_3 \diagup \end{array}$$

stimmende Resultate.

Analyse:

0,1882 gr. gaben bei der Verbrennung 0,1077 gr. H_2O, entsprechend 0,0119 gr. H und 0,5965 gr. CO_2, entsprechend 0,1626 gr. C.

	Berechnet für $C_{24}H_{20}O$:	Gefunden:
C	86,7 %	86,4 %
H	6,01 %	6,37 %.

Spaltung des Keton mittelst Schwefelsäure.

Krekeler[1] fand, dass Isobutyrothiënon, Propiothiënon und Benzophenon etc. mit englischer Schwefelsäure so gespalten werden, dass eine Sulfonsäure und daneben z. B. beim Isobutyrothiënon Buttersäure, also reine fette resp. aromatische Säure entsteht.

Schon früher hatte Claus und Markstahler[2] diese Beobachtung an rein aromatischen Ketonen gemacht, zuerst am Paracymylphenylketon, das sich dabei in Cymolsulfonsäure und Benzoësäure spaltet.

Ich versuchte nun, ob das α-Naphtylmethylketon sich gegen englische Schwefelsäure analog verhält. Das Keton musste nach obiger Reaktion sich spalten in:

$C_{10}H_7SO_3H$ Naphtylsulfonsäure und
CH_3COOH Essigsäure,

[1] Berl. Ber. XIX, 674 und 2623.

[2] Inaug.-Dissert. Freiburg (Markstahler) 1886. Berl. Ber. XIX, 2879.

wobei fast nur β-Naphtylsulfonsäure erwartet werden musste, da die zuerst sich bildende α-Säure sehr leicht in β-Säure übergeht. Diese Reaktion fand aber nicht statt, sondern es entstand sogleich eine Naphtalindisulfonsäure.

Von den 10 möglichen Naphtalindisulfonsäuren sind bis jetzt nur 4 bekannt und davon sind nur 2 näher beschrieben; von den andern zwei ist nur das Chlorid dargestellt, und glaube, dass die von mir erhaltene Säure wahrscheinlich mit der von Beilstein als γSäure bezeichneten identisch ist (siehe Chlorid), welche zuerst von Armstrong dargestellt wurde.

Das Keton löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe auf ohne sich bei gewöhnlicher Temperatur zu verändern. Erwärmt man 1 Theil Keton mit 3—4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Wasser 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Versetzen mit Wasser kein Keton mehr ab, zugleich tritt aber ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure auf.

Die wässerige Lösung, die neben überschüssiger Schwefelsäure noch eine Sulfonsäure und Essigsäure enthält, wurde nun durch Durchleiten von Dampf längere Zeit erhitzt, um die Essigsäure zu verjagen, dann mit kohlensaurem Blei in der Hitze neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren und

von dem gebildeten schwefelsauren Blei abfiltrirt, und aus der Lösung das Blei mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt. Die vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine dunkel gefärbte, dickflüssige Masse zurück, die in Alkohol und Wasser leicht löslich ist, und selbst bei langem Stehen in der Kälte nicht erstarrt.

Diese so erhaltene Naphtalindisulfonsäure, denn als eine solche wird sie durch die folgenden Analysen ihrer Salze bestimmt, wurde durch die Darstellung einiger Salze, des Chlorid und Amid näher definirt.

Neutrales naphtalindisulfonsaures Kalium:

$$C_{10}H_6(SO_3)_2K_2.$$

Durch vorsichtige Neutralisation der Sulfonsäure mit reinem kohlensauren Kalium erhalten. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt erst beim vollständigen Eindunsten seiner wässerigen Lösung als gelbe krystallinische Masse zurück.

Saures naphtalindisulfonsaures Kalium:

$$C_{10}H_6(SO_3)_2HK.$$

Eine Lösung der Säure in Wasser wurde in genau zwei gleiche Theile getheilt; die eine Hälfte mit reinem kohlensaurem Kali gerade neutralisirt, und dann die andere Hälfte hinzugegeben.

Das Salz bleibt ebenfalls erst beim Eindampfen der Lösung als krystallinische Masse zurück und ist in Wasser sehr leicht löslich und braun gefärbt.

Neutrales naphtalindisulfonsaures Barium:

$$C_{10}H_6(SO_3)_2Ba + 5H_2O.$$

Durch Kochen der Lösung der Säure mit überschüssigem reinem kohlensaurem Baryt bis zur neutralen Reaktion, Abfiltriren und Einengen der Lösung erhält man das Salz in Form von undeutlich krystallisirten Aggregaten, die löslich in Wasser sind und 5 Moleküle Krystallwasser enthalten, die bei 120° C. entweichen.

Analyse:

0,1923 gr. lufttrockenen Salzes verloren 0,0344 gr. H_2O und gaben 0,0865 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,0509 gr. Ba.

Berechnet für $C_{10}H_6(SO_3)_2Ba + 5H_2O$:		Gefunden:
H_2O	17,54 %	17,88 %
Ba	26,70 %	26,44 %,
	auf wasserfreies Salz:	
Ba	32,38 %	32,23 %.

Neutrales naphtalindisulfonsaures Blei:

$$C_{10}H_6(SO_3)_2Pb + 3H_2O.$$

Durch Kochen einer Lösung der Säure mit reinem kohlensaurem Blei, Filtriren und Einengen

der Lösung erhalten, krystallisirt das Salz aus der concentrirten Lösung in kleinen zu schwach gelblich gefärbten Krusten vereinigten Krystallen, die drei Moleküle Krystallwasser enthalten, das bei 120 ° C. entweicht. Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

Analyse:

0,3172 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0299 gr. H_2O und gaben 0,1755 SO_4Pb, entsprechend 0,1190 gr. Pb.

Berechnet für $C_{10}H_6(SO_3)_2Pb+3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	9,89 %	9,43 %
Pb	37,84 %	37,52 %,
auf wasserfreies Salz:		
Pb	41,8 %	41,42 %.

Neutrales naphtalindisulfonsaures Silber:

$C_{10}H_6(SO_3)_2Ag_2$.

Aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes wird auf Zusatz von salpetersaurem Silber kein Niederschlag erzeugt. Die Säure wurde darum mit kohlensaurem Silber gekocht, wobei sie sich ganz dunkelschwarz färbte. Das Silbersalz ist sehr unbeständig und wird beim gelinden Erwärmen sofort zerlegt. Die Lösung schied beim Eintrocknen nur wenig eines ganz schwarz gefärbten Pulvers ab.

Naphtalindisulfondichlorid.

$$C_{10}H_6(SO_2Cl)_2.$$

Das gut getrocknete Kaliumsalz der Sulfonsäure wurde mit der berechneten Menge (auf ein Molekül Kaliumsalz zwei Moleküle) Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammengerieben, dann das Gemenge rasch in einen Fraktionskolben eingefüllt und darin eine Stunde lang auf 120—130° C. erhitzt. Bei 110° C. findet schon Einwirkung statt und Phosphoroxychlorid entweicht. Nachdem das Erhitzen lange genug fortgesetzt worden war, wurde zu dem Kolbeninhalt Chloroform zugegeben und später auch in kleinen Dosen Wasser, das nach einigem Schütteln abgegossen wurde. Zu der Chloroformlösung wurde abermals Wasser hinzugegeben und eine Stunde unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, um alles Phosphoroxychlorid zu zersetzen: nachher wurde das Wasser abgegossen, die Chloroformlösung mehreremals mit Wasser gewaschen und zuletzt im Scheidetrichter vom Wasser getrennt. Zu der Chloroformlösung wurde nun Chlorcalcium zugegeben und damit 12 Stunden lang stehen gelassen. Beim Verdunsten der so entwässerten Lösung schieden sich glänzende bräunliche Schüppchen ab, die das Chlorid der Sulfonsäure sind; dieselben sind in Aether schwer löslich, dagegen lösen sie sich leicht

in Chloroform und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123° C. (uncorr.). Armstrong giebt den Schmelzpunkt seines Chlorides zu 125° C. an.

Eine Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Chlorid mit verdünnter reiner Sodalösung einige Zeit erwärmt, dann die Lösung mit chlorfreier Salpetersäure angesäuert und die Salzsäure mittelst salpetersaurem Silber ausgefällt wurde: Sie ergab auf die Formel $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ stimmende Resultate.

Analyse:

0,1625 gr. lieferten 0,1440 gr. AgCl, entsprechend 0,0356 gr. Cl.

Berechnet für $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$:		Gefunden:
Cl	21,90 %	21,84 %.

Naphtalindisulfondiamid:

$C_{10}H_6(SO_2NH_2)_2$.

Das Chlorid wurde in Benzol gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet: Dabei schied sich ein dicker Niederschlag ab, der abfiltrirt wurde. Aus der Benzollösung schieden sich beim Eindunsten nur wenig eines festen Körpers ab. Der Niederschlag wurde nun so lange mit Wasser ge-

waschen bis in dem Wasser kein Chlorammonium mehr nachgewiesen werden konnte, dann der Rückstand in Alkohol aufgenommen und der Alkohol verdunstet. Es bleibt ein dickes Oel zurück, das im Vacuum fest wird. Das Amid ist braun gefärbt, leicht löslich in Benzol, bei 120° C. bläht es sich auf und zersetzt sich.

Versuche zur Sulfonirung des Ketons.

Um von dem Keton ausgehend eine α-Naphtylmethylketonsulfonsäure darzustellen, wurden verschiedene Versuche, aber alle mit negativem Erfolg angestellt.

Es stellte sich nämlich heraus, dass, wenn eine Sulfonirung des Ketons stattfindet, immer gleichzeitig die Spaltung des Ketons eintritt und dass dann die schon beschriebene Naphtalindisulfonsäure entsteht.

Ich versuchte die Darstellung einer α-Naphtylmethylketonsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure von verschiedenem Anhydridgehalt und bei verschiedenen Temperaturen: Und zwar wurde bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen 1 Theil Keton mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure in einer Kältemischung zusammengebracht, um jedes Erwärmen, das beim Mischen leicht eintritt, zu vermeiden, und dann auf verschiedene Temperaturen

erwärmt, bis eine Einwirkung stattfand, was dadurch konstatirt wurde, dass sich ein Tropfen der Flüssigkeit ohne Ketonabscheidung in Wasser löste.

Rauchende Schwefelsäure, die 10 % Schwefelsäureanhydrid gelöst enthält, wirkt erst bei 100° C. auf das Keton ein unter Bildung von Naphtalindisulfonsäure; ganz ebenso verhält sich Schwefelsäure, die 20 % Anhydrid enthält. Bei Schwefelsäuren, die 30 % und 40 % Anhydrid aufgelöst enthalten, findet eine Einwirkung schon bei 70° C. statt, aber es ist auch nur die Spaltung eingetreten. Bei rauchender Schwefelsäure von 50 % Anhydrid tritt bei dem Mischen unter Eiskühlung keine Einwirkung ein, nimmt man das Kölbchen aber aus dem Eise, so findet eine starke Erwärmung statt und die Spaltung ist eingetreten.

Es ist also nicht gelungen, das Keton zu sulfoniren. Wahrscheinlich ist die Sulfonsäure des Ketons leichter spaltbar, als das Keton selbst, und wird bei der Temperatur, wo sie entstehen sollte, immer direkt durch die Schwefelsäure gespalten. So erklärt sich auch, dass bei der Spaltung statt einer Monosulfonsäure eine Disulfonsäure entsteht.

Condensationsversuche.

Im Allgemeinen lassen sich Ketone, besonders rein fette, in der Weise condensiren, wie es zuerst von Kane beim Aceton gefunden wurde, indem 3 Moleküle unter Austritt von 3 Wasser zusammentreten nach der allgemeinen Gleichung:

$$(XCOCH_3)_3 = C_6H_3X_3 + 3H_2O,$$

wo X ein beliebiges Alkoholradikal bedeutet.

Es müsste nach diesem Schema das α-Naphtylmethylketon ein Trinaphtylbenzol liefern. Leider sind die Versuche, das Keton zu condensiren, von negativem Erfolg begleitet gewesen, wie es auch die Theorie, dass diejenigen Ketone, bei denen die Acetylgruppe in Orthostellung zu einem anderen Rest steht, keine Condensationsprodukte liefern, verlangt.

Es wurde der Versuch gemacht, das Keton durch Erhitzen zu condensiren. In einem Reagensrohr, das mit einem Kühlrohr versehen, wurde das

Keton eine Woche lang im Sieden erhalten, die Masse war nach dem Erkalten fest geworden. Es konnten weder durch Sublimation noch durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln neue Produkte isolirt werden. Der grösste Theil des Ketons war verkohlt, ein kleiner unverändert geblieben.

Engler und Heyne[1] condensirten das Acetophenon zu Triphenylbenzol durch Einleiten von Salzsäure; ich versuchte nun die Condensation nach dieser später von Siats[1] verbesserten Methode. Zwei Wochen lang wurde jeden Tag gut getrocknete Salzsäure in das Keton eingeleitet: Das Keton veränderte sich hierbei nicht. Beim Erwärmen und Einleiten von Salzsäure verharzt das Keton und es konnte aus der so entstehenden harzähnlichen Masse kein definirbares Produkt isolirt werden.

Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung auf das Keton, selbst bei sehr langem Stehenlassen verändert es sich nicht.

Ich versuchte nun noch die Condensation mit Phosphorsäureanhydrid. Bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt, selbst beim Erhitzen auf 150° C. im Oelbade scheidet sich beim Versetzen mit Wasser das Keton unverändert ab.

---

[1] Berl. Ber. VI., 1638.

[2] Freibrg. Dissertat. 1878.

Nachdem alle diese Versuche negative Resultate ergeben haben, scheint es mir, als ob eine Condensation des α-Naphtylmethylketon überhaupt nicht möglich ist.

α-Naphtylgloxylsäure:

$C_{10}H_7COCOOH$.

Claus und Wollner fanden, dass man die Oxydation bei den aromatisch-fetten Ketonen, bei denen eine Seitenkette zu dem Acetylrest in Orthostellung steht, mittelst Kaliumpermanganat so leiten kann, dass eine α-Ketonsäure mit gleich hohem Kohlenstoffgehalt daraus entsteht. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung:

$$XCOCH_3 + 3O = XCOCOOH + H_2O,$$

wobei X einen beliebigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Es muss aber bei der Oxydation jede Erwärmung vermieden werden, und man muss überhaupt in sehr verdünnter Lösung arbeiten.

Es wurden zu 10 gr. Keton ungefähr $^3/_4$ Liter Natronlauge zugegeben und dann langsam und allmälig eine Lösung von 18,3 gr. Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser zugegeben. Die Lösung färbt sich bald grün und wird bald farblos. Es ist rathsam, jedesmal die Entfärbung abzuwarten, ehe man

eine neue Portion Kaliumpermanganat hinzugiebt. Nothwendig ist bei dem Zugeben und während der ganzen Dauer der Einwirkung möglichst oft zu schütteln, damit das Keton sehr fein vertheilt wird, man beschleunigt dabei die Reaktion, die sonst lange dauert. Jede Erwärmung muss sorgfältig vermieden werden, da sonst die Reaktion sehr leicht zu weit geht.

Die Menge des Kaliumpermanganats ist so berechnet, dass auf 1 Molekül Keton 2 Molekül übermangansaures Kalium, oder, was dasselbe ist, auf 1 Molekül Keton bei der Oxydation 3 Atome Sauerstoff kommen. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2MnO_4K + C_{10}H_7COCH_3 = C_{10}H_7COCOOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O.$$

Nachdem man alles Kaliumpermanganat zugegeben hat, und die Flüssigkeit farblos geworden ist, wird vom abgeschiedenen Braunstein abfiltrirt, derselbe mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Säure ölig abscheidet, und nun die ganze Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Ein vorhergehendes Concentriren der angesäuerten Flüssigkeit auf dem Wasserbade ist nicht thunlich, weil sich die Säure dabei zersetzt.

Beim Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure als ein gelbliches Oel zurück, das einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt: Dasselbe

wurde nochmals in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert.

Die so erhaltene Säure ist, die schon von Boessneck[1] aus dem α-Naphtoylcyanid erhalten α-Naphtylglyoxylsäure oder α-Naphtoylameisensäure.

Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt sie zunächst stets als gelbes, bald dunkler werdendes Oel, das nach monatlangem Stehen im Vacuum und in der Kälte erstarrt und dann den Schmelzpunkt 112 °C. zeigt. Boesseneck giebt den Schmelzpunkt zu 113 ° C. an. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich, schwer löslich in Wasser. Sie ist nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasser längere Zeit gekocht, geht sie in unter Kohlensäureabspaltung in α-Naphtoesäure über.

Da die Säure nicht gut selbst zur Analyse verwendet werden konnte, so analysirte ich das Silbersalz derselben.

Analyse:

0,2459 gr. Silbersalz gaben bei der Verbrennung 0,2436 gr. CO_2, entsprechend 0,1155 gr. C; und 0,0498 gr. H_2O, entsprechend 0,0056 gr. H.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_3Ag$:	Gefunden:
C	46,91 %	46,90 %
H	2,28 %	2,27 %.

[1] Berl. Ber. XV 3064; und XVI 641.

α-Naphtylglyoxylsaures Kalium:

$C_{10}H_7COCOOK + H_2O$.

Durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit reinem kohlensaurem Kalium und Verdunsten der Lösung erhalten. Es krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser und ist leicht löslich in Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 100° C.

Analyse:

0,2028 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0151 gr. H_2O; und gaben beim Abglühen mit Schwefelsäure 0,0687 gr. SO_4K_2, entsprechend 0,0308 gr. K.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_3K + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,04 %	7,44 %
K	15,23 %	15,21 %,
	auf wasserfreies Salz:	
K	16,38 %	16,45 %.

α-Naphtylglyoxylsaures Calcium:

$(C_{10}H_7COCOO)_2Ca + 4^1/_2H_2O$.

Die Säure wurde mit überschüssigem kohlensaurem Kalk gekocht, filtrirt, das Filtrat eingeengt und erkalten lassen. Das Salz scheidet sich in

Krusten ab, die nur eine geringe Löslichkeitsdifferenz zwischen heissem und kaltem Wasser zeigen. Auch im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure krystallisirt es in Krusten. Beim sehr langsamen Abkühlen der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in kugeligen Aggregaten ab. Es ist leicht löslich in Wasser und enthält $4^1/_2$ Molekül Krystallwasser, von denen 3 bei 100° C. entweichen, die anderen erst bei 140° C. Das bei 140° C. getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

Analyse:

0,2168 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 100° C. 0,0237 gr. H_2O, bei 140° C. 0,0332 gr. H_2O; und gaben 0,0557 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,0164 gr. Ca.

Berechnet für $(C_{12}H_7O_3)_2Ca + 4^1/_2H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	10,4 %	10,9 %
$4^1/_2H_2O$	15,6 %	15,31 %
Ca	7,71 %	7,56 %,
auf wasserfreies Salz:		
Ca	9,13 %	8,93 %.

α-Naphtylglyoxylsaures Barium:

$(C_{10}H_7COCOO)_2Ba + 4^1/_2H_2O$.

Durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Barium in der Wärme erhalten. Krystalli-

sirt nur in Krystallkrusten. Es enthält $4^1/_2$ Molekül Wasser, die erst bei 150° C. vollkommen entweichen, dabei wird das Salz sehr hygroskopisch.

Analyse:

0,2455 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0313 gr. H_2O und gaben 0,0926 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,0544 gr. Ba.

Berechnet für $(C_{12}H_7O_3)_2Ba + 4^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	13,14 %	12,75 %
Ba	22,24 %	22,16 %,
	auf wasserfreies Salz:	
Ba	25,61 %	24,40 %.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser.

α-Naphtylglyoxylsaures Silber:
$C_{10}H_7COCOOAg$.

Zu seiner Darstellung wurde eine Lösung des Kalksalzes mit salpetersaurem Silber versetzt, wobei das Salz ausfällt: Es wurde abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen, bis in dem Filtrat kein Kalk mehr nachgewiesen werden konnte.

Das Salz ist ein amorpher Niederschlag, der sich am Licht und beim Trocknen bei 100° C. gelb färbt, unlöslich in kaltem und heissem Wasser ist.

Analyse:

0,1144 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0403 gr. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_7O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	35,18 %	35,28 %.

α-Naphtylglyoxylsaures Kupfer:

$(C_{10}H_7COCOO)_2Cu$.

Eine Lösung des Kaliumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer versetzt giebt einen gelblichgrünen Niederschlag, der amorph und in heissem Wasser unlöslich ist.

α-Naphtylglyoxylsaures Blei:

$(C_{10}H_7COCOO)_2Pb$.

Aus einer Lösung des Kaliumsalzes wird durch neutrales salpetersaures Blei das Bleisalz als ein schwach gelblich gefärbter krystallinischer Niederschlag gefällt, der unlöslich in heissem Wasser ist.

Oxydation mit Salpetersäure.

Um nachzuweisen, ob das Keton ein Derivat des Naphtalin's in α- oder β-Stellung ist, wurde dasselbe mit Salpetersäure oxydirt.

Das Keton wurde im Kolben mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,1—1,2 erhitzt. Die Einwirkung geht nur langsam vor sich, was man an der Abnahme des Oels und der Zunahme eines festen Körpers, der sich beim Erkalten abscheidet, erkennt; erst nach 10tägigem Kochen ist die grösste Menge des Ketons oxydirt.

Viel rascher verläuft die Oxydation im zugeschmolzenen Rohr bei 130° C. Beim Oeffnen der Röhren ist starker Druck vorhanden und es ist ein weisser pulverförmiger Körper abgeschieden: Von demselben wurde abfiltrirt, und er selbst ausgewaschen. Er zeigt sauere Eigenschaften, ist schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Schmelz-

punkt liegt bei 160° C. (uncorr.). Die Säure ist also α-Naphtoësäure.

Es unterliegt hiernach keinem Zweifel, dass mein Keton α-Naphtylmethylketon ist.

Ebenso liefert die Ketonsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130° C. mit Salpetersäure erhitzt α-Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.).

α-Naphtyloxyessigsäure:

$C_{10}H_7CHOHCOOH$.

Diese, der Mandelsäure in der Benzolreihe entsprechende Säure wurde zuerst von Boesseneck dargestellt, der aber nur eine Analyse machte: Schmelzpunkt und andere Angaben fehlen.

Die Säure erhält man leicht durch Reduktion der Ketonsäure mittelst Natriumamalgam oder Ammoniak und Zinkstaub.

Ketonsäure wird mit Wasser übergossen, und nach und nach ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam hinzugesetzt. Die Ketonsäure löst sich bald in der alkalischen Flüssigkeit auf. Nachdem alles Natriumamalgam eingetragen ist und die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, wird vom Quecksilber abgegossen, die Lösung angesäuert, wobei sich die Säure abscheidet, dieselbe wurde abfiltrirt. Einen anderen Theil erhält man durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether.

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem Wasser leichter und krystallisirt aus letzterem in kleinen Nädelchen. Aus Alkohol scheidet sie sich beim Verdunsten in undeutlichen Krusten ab. In Aether und Alkohol ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153 °C. (uncorr.).

Eine Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Analyse:

0,2010 gr. gaben bei der Verbrennung 0,0931 gr. H_2O, entsprechend 0,0103 gr. H und 0,5248 gr. CO_2, entsprechend 0,1431 gr. C.

	Berechnet für $C_{10}H_7CHOHCOOH$:	Gefunden:
C	71,29 %	71,19 %
H	4,95 %	5,12 %.

α-Naphtyloxyessigsaures Kalium.

Durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit reinem kohlensaurem Kalium erhält man das Salz. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und man muss seine Lösung zur Trockene eindampfen, um es in fester Form zu erhalten. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst.

α-Naphtyoxyessigsaures Calcium:

$(C_{10}H_7CHOHCOO)_2Ca+2H_2O$.

Durch Kochen der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Kalk, Filtriren und Verdunsten lassen erhält man das Salz in kleinen Schüppchen, die löslich in Wasser sind.

Das Salz enthält 2 Molekül Krystallwasser, die bei 120° C. entweichen, bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

Analyse:

0,2278 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0167 gr. H_2O, und gaben beim Abglühen mit Schwefelsäure 0,0633 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,018 gr. Ca.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_3)_2Ca+2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,53 %	7,29 %
Ca	8,36 %	8,16 %,
	auf wasserfreies Salz:	
Ca	9,04 %	8,81 %.

α-Naphtyloxyessigsaures Barium:

$(C_{10}H_7CHOHCOO)_2Ba+2^1/_2H_2O$

erhält man, wenn man die Säure mit überschüssigem kohlensaurem Barium kocht, filtrirt, das Filtrat

durch vorsichtiges Eindampfen concentrirt und erkalten lässt. Das Salz krystallisirt in kleinen Nädelchen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und $2^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthalten, das bei 100° C. entweicht.

Analyse:

0,1439 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,1144 gr. H_2O und gaben 0,0575 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,0338 gr. Ba.

Berechnet für		Gefunden:
$(C_{12}H_9O_3)_2Ba + 2^1/_2H_2O$:		
H_2O	7,72 %	7,92 %
Ba	23,45 %	23,48 %
	auf wasserfreies Salz:	
Ba	25,41 %	25,59 %.

α-Naphtyloxyessigsaures Silber:

$C_{10}H_7CHOHCOOAg$

fällt als in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt; er ist unlöslich in heissem Wasser, färbt sich an der Luft und beim Erhitzen dunkel.

Analyse:

0,1730 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen 0,0545 gr. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	31,71 %	31,50 %.

α-Naphtyloxyessigsaures Kupfer:

$(C_{10}H_7CHOHCOO)_2Cu.$

Aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kupfervitriollösung das Salz als schmutzig grüner Niederschlag gefällt, derselbe ist amorph und in heissem Wasser unlöslich.

α-Naphtyloxyessigsaures Blei:

$(C_{10}H_7CHCHCOO)_2Pb.$

Aus der Lösung des Kaliumsalzes wird das Bleisalz mittelst neutralem salpetersaurem Blei als schwach gelblich gefärbter, amorpher, pulveriger Niederschlag gefällt, der in heissem Wasser unlöslich ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die α-Naphtyloxyessigsäure.

Um die Eigenschaft der α-Naphtyloxyessigsäure als Oxysäure durch einen Versuch festzustellen, suchte ich mit Phosphorpentachlorid aus ihr die α-Naphtylmonochloressigsäure darzustellen nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7CHOHCOOH + PCl_5 = C_{10}H_7CHClCOOH + POCl_3 + HCl.$$

Zu diesem Zwecke wurde das gut getrocknete Kaliumsalz der α-Naphtyloxyessigsäure mit der berechneten Menge Phospherpentachlorid, auf 1 Molekül Salz 2 Moleküle Phosphorpentachlorid, in einer Reibschale gemischt und das Gemenge dann rasch in einen Fraktionskolben gefüllt. Der Kolben wurde nun auf 120° C. im Oelbade erwärmt. Es fand nur eine schwache Reaktion statt. Nachdem das Erwärmen einige Zeit fortgesetzt worden war, wurde die Re-

aktionsmasse mit Wasser versetzt. Sie löste sich nicht vollkommen auf, von dem Ungelösten wurde abfiltrirt. Es zeigte sich, dass dasselbe nur unveränderte Oxysäure war, ebenso ergab die wässerige Lösung beim Ausschütteln mit Aether nur unangegriffene α-Naphtyloxyessigsäure.

Bei einem anderen Versuch wurde die Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser behandelt, aber auch hierbei erhielt ich nur die Säure unverändert zurück.

Ich versuchte nun die Reaktion im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur. Dabei wurde selbst bei Erhitzen auf 150° C. die Säure unzersetzt zurückgewonnen.

Bei einem dritten Versuch wurde auf 170° C. erhitzt. Nach dem Erkalten war ein starker Druck in der Röhre, aber der Inhalt war vollständig verkohlt. Es konnte hierbei keine Verbindung isolirt werden.

Es findet nach obigen Versuchen eine Chlorirung der α-Naphtyloxyessigsäure zu einer α-Naphtylmonochloressigsäure nicht statt. Dieselbe scheint sich in dieser Beziehung der Salicylsäure ähnlich zu verhalten, die ja auch keine Chlorbenzoësäure liefert. Ueber diese eigenthümliche Thatsache hat Anschütz[1] schon eine erste Abhandlung veröffentlicht, die aber bis jetzt noch nicht vollständig ist.

[1] Annalen 228, 308.

Er giebt dabei an, dass ein Chlorphosphorsäurechlorid der Salicylsäure entstehe, das aber leicht durch Wasser unter Rückbildung von Salicylsäure zerlegt wird.

Nach einigen Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, scheinen eine ganze Reihe von Oxysäuren ähnliche Eigenschaften zu besitzen, worunter jedenfalls auch die α-Naphtyloxyessigsäure gehört.

α-Naphtylessigsäure:

$C_{10}H_7CH_2COOH.$

Boesseneck stellte schon diese Säure durch Erhitzen der α-Naphtylglyoxylsäure mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure dar. Er hat dieselbe aber nicht näher untersucht.

Ich stellte die Säure auf folgende Weise dar:

5 gr. α-Naphtylglyoxylsäure wurden mit 5 gr. rothem Phosphor und 2 gr. Jod zusammengebracht und dazu so viel Wasser abgegeben, dass ein ganz dünner Brei entsteht. Das Gemenge wurde nun am Rückflusskühler mehrere Tage gelinde erwärmt, so dass die Masse ganz schwach siedet. Nachdem das Erwärmen eine Woche lang hindurch fortgesetzt worden war, wurde mehr Wasser hinzugegeben, und nun diese Masse erst auf dem Wasserbade, dann einige Zeit über freiem Feuer erhitzt, unter Er-

neuerung des verdampften Wassers erhitzt, um die Jodwasserstoffsäure vollständig zu verjagen.

Die Flüssigkeit wurde jetzt mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, die Lösung vom rothen Phosphor abfiltrirt und eingedampft. Das so gewonnene Kaliumsalz, das noch nicht ganz rein ist, wurde mit etwas Wasser aufgenommen, und aus der Lösung die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Zeigt dieselbe nicht den richtigen Schmelzpunkt von 131 ° C. (uncorr.), so führt man sie in das Kalksalz über und reinigt dieses durch Umkrystallisiren.

Die reine Säure wurde aus heissem Wasser krystallisirt. Sie zeigt den Schmelzpunkt 131 ° C. (uncorr.), wie ihn auch Boesseneck angiebt, ist ziemlich leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser; aus ersterem krystallisirt sie in kleinen, länglichen Blättchen. In Aether und Alkohol ist sie leicht löslich.

Eine Elementaranalyse gab folgende Resultate:

Analyse:

0,1457 gr. gaben bei der Verbrennung 0,4135 gr. CO_2, entsprechend 0,1128 gr. C und 0,0710 gr. H_2O, entsprechend 0,00789 gr. H.

	Berechnet für $C_{10}H_7CH_2COOH$:	Gefunden:
C	77,42 %	77,41 %
H	5,32 %	5,42 %.

α-Naphtylessigsaures Kalium:

$C_{10}H_7CH_2COOK$.

Ich erhielt das Salz durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit reinem kohlensaurem Kalium. Es scheidet sich erst beim Eintrocknen der Lösung auf dem Wasserbade ab. Es ist leicht löslich in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt.

α-Naphtylessigsaures Calcium:

$(C_{10}H_7CH_2COO)_2Ca+2H_2O$.

Durch Kochen der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Kalk, Abfiltriren und Einengen des Filtrats erhalten. Krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, die bei 120° C. entweichen. Es ist löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen Blättchen.

Analyse:

0,1130 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0092 gr. H_2O, und gaben 0,0345 gr. SO_4Ca, entsprechend 0,0102 gr. Ca.

Berechnet für $(C_{12}H_9O_2)_2Ca+2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	8,07 %	8,14 %
Ca	8,97 %	8,98 %,
auf wasserfreies Salz:		
Ca	9,75 %	9,78 %.

α-Naphtylessigsaures Barium:

$(C_{10}H_7CH_2COO)_2Ba + H_2O$.

Die Säure wurde mit kohlensaurem Baryt gekocht und die Lösung filtrirt. Das Salz krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen undeutlichen Krystallen. Es ist löslich in Wasser und enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 120° C. entweicht.

Analyse:

0,1508 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0055 gr. H_2O und gaben 0,0667 gr. SO_4Ba, entsprechend 0,0392 gr. Ba.

	Berechnet für $(C_{12}H_9O_2)_2Ba + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,41 %	3,64 %
Ba	25,97 %	25,98 %
	auf wasserfreies Salz:	
Ba	26,90 %	26,98 %.

α-Naphtylessigsaures Silber:

$C_{10}H_7CH_2COOAg$.

fällt als amorpher Niederschlag, wenn salpetersaures Silber zu der Lösung des Kalksalzes hinzugefügt wird. Es färbt sich am Lichte rasch dunkel und ist unlöslich in heissem Wasser.

Analyse:

0,1211 gr. über Schwefelsäure getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,0448 gr. Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_9O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	36,85 %	35,97 %.

α-Naphtylessigsaures Kupfer:

$(C_{10}H_7CH_2COO)_2Cu$.

Schwefelsaures Kupfer fällt aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes einen dunkelgrünen Niederschlag, der unlöslich in heissem Wasser ist.

α-Naphtylessigsaures Blei:

$(C_{10}H_7CH_2COO)_2Pb$.

Aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes wird durch salpetersaures Blei ein gelblicher Niederschlag erzeugt, der krystallinisch ist und sich in heissem Wasser nicht löst.

α-Naphtylacetylchlorid:

$C_{10}H_7CH_2COCl$.

Schon beim Mischen von 1 Molekül α-Naphtylessigsaurem Kalium mit 1 Molekül Phosphorpenta-

chlorid findet eine heftige Reaktion statt und die Masse wird flüssig. Sie wurde in ein Fraktionskölbchen gefüllt und längere Zeit auf 120° C. erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde mit Chloroform und Wasser aufgenommen, ersteres mehreremals mit Wasser gewaschen, um alles Phosphoroxychlorid zu entfernen. Das Chloroform wird vom Wasser im Scheidetrichter getrennt und mit Chlorcalcium entwässert. Beim Verdunsten hinterliess die Lösung kleine Schüppchen, die leicht löslich in Aether und Chloroform sind und bei 168° C. (uncorr.) schmelzen. Es ist dies das Chlorid der α-Naphtylessigsäure.

α-Naphtylacetamid:
$C_{10}H_7CH_2CONH_2$.

Das Chlorid wurde in Aether gelöst und in die Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Es schied sich ein dicker Niederschlag ab, von dem abfiltrirt wurde. Die ätherische Lösung hinterliess nur wenig eines festen Körpers. Der Niederschlag löst sich nur zum Theil in Wasser und wurde daher so lang mit Wasser gewaschen, bis in dem Filtrat kein Chlor mehr nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen, langgestreckten Blättchen, die bei 191° C. (uncorr.) schmelzen und das Amid der α-Naphtylessigsäure sind.

Einwirkung von Schwefelammonium und Schwefel auf das Keton.

Herr Prof. Dr. Willgerodt im hiesigen Laboratorium hat die Einwirkung von Schwefelammonium auf Ketone näher untersucht und dabei sehr schöne Körper erhalten.

Ich versuchte die Einwirkung von gelbem Schwefelammonium und Schwefel auf das α-Naphtylmethylketon.

Es zeigte sich dabei, dass bei 100 und 150° C. noch keine Einwirkung stattfindet. Erst bei 200° C. reagiren die Körper auf einander.

5 gr. Keton wurden mit 12 gr. gelbem Schwefelammonium und 2 gr. fein gepulvertem Schwefel 3—4 Tage lang im Schiesskasten auf 210—230° C. erhitzt. Nach dem Erkalten war ein starker Druck von Schwefelwasserstoff in dem Rohr, und der Röhreninhalt war zum Theil fest geworden.

Der feste Röhreninhalt wurde dann vom flüs-

sigen getrennt und mehreremals mit Wasser ausgewaschen. Nachher wurde er gelinde getrocknet, um anhängendes Schwefelammonium zu entfernen.

Die so gewonnene braune Masse löst sich in den meisten Lösungsmitteln unter Zurücklassung eines braunen Pulvers. Es konnte aber so kein einheitliches Produkt gewonnen werden. Bei der Sublimation sublimirt ein weisser Körper, aber die Masse schmilzt unterhalb der Temperatur, bei der die Verflüchtigung stattfindet, und diese geht sehr schwer vor sich.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt die Masse zum Theil und beim Erkalten der filtrirten wässerigen Lösung scheidet sich ein schöner, weisser, krystallisirender Körper ab.

Derselbe ist in heissem Wasser löslich, schwerer löslich in kaltem; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt er in kleinen Nädelchen und schmilzt bei 154° C. (uncorr.). Aus dem Schmelzfluss erstarrt er in schönem strahligen Gefüge. Es ergab sich, dass er keinen Schwefel, aber Stickstoff enthält.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Analysen:

I 0,2278 gr. Substanz gaben 15 ccm N bei 12° C. und 740,5 mm Druck, entsprechend 0,0173 gr. N.

II 0,1719 gr. Substanz gaben 0,0906 gr. H_2O, entsprechend 0,0101 gr. H und 0,4916 gr. CO_2, entsprechend 0,1341 gr. C.

III 0,1299 gr. Substanz gaben 0,0720 gr. H_2O, entsprechend 0,0080 gr. H und 0,3647 gr. CO_2, entsprechend 0,0930 gr. C.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO$:		Gefunden: I	II	III
C	77,83 %			78,01 %	77,98 %
H	5,59 %			5,88 %	6,15 %
N	7,37 %		7,59 %		
O	8,65 %				
	100,00 %.				

Die gefundene Zusammensetzung entspricht einem Amido-α-Naphtylmethylketon. Jedenfalls ist der Körper nicht als einfaches Amido-Derivat des Ketons aufzufassen, sondern besitzt ein grösseres Molekulargewicht.

Mit Kalilauge gekocht, entwickelt er Ammoniak, und in conc. Salpetersäure löst er sich unter Gasentwickelung auf. In verdünnten Säuren löst er sich nur beim Kochen, und mit Platinchlorid konnte kein Doppelsalz erhalten werden.

Um zu sehen, ob der Schwefel zur Bildung des Körpers nothwendig ist, erhitzte ich Keton mit

Ammoniak 7 Tage lange im eingeschmolzenen Rohr auf 240° C.: Es fand jedoch keine Einwirkung statt.

Es ist wohl anzunehmen, dass das Keton zunächst durch das Schwefelammonium reducirt wird und sich in dieser Form unter Eintritt von Stickstoff in Form von Ammoniak condensirt.

Es ist jedenfalls von grossem Interesse, diesen Körper näher zu untersuchen, da bis jetzt keine analoge Reaktion bekannt ist.

Auch scheinen sich nicht alle Ketone gleich zu verhalten, da z. B. das p.-Tolylphenylketon, das Herr Vogt in ganz gleicher Weise behandelt hat, einen stickstofffreien Körper, höchst wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff, das p.-Tolylphenylmethan liefert.

Leider fehlte es mir an Zeit und Material, um die Untersuchung dieses Körpers weiter zu verfolgen.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juni 1887.

Der Verfasser.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Ströcker.
1887.